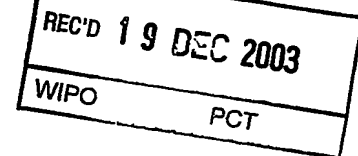


10/537290

PCT/JP03/15344

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 0 6 1 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 0 6 1 8]

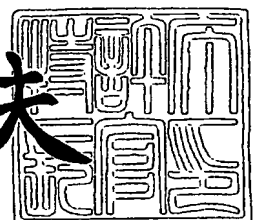
出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 4 3 1 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK03-004

【提出日】 平成15年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 平山 拓

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 山田 知孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 川名 大助

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 田村 弘毅

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 内田 春彦

【代理人】**【識別番号】** 100071825**【弁理士】****【氏名又は名称】** 阿形 明**【選任した代理人】****【識別番号】** 100095153**【弁理士】****【氏名又は名称】** 水口 崇敏**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-350563**【出願日】** 平成14年12月 2日**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2003- 46611**【出願日】** 平成15年 2月24日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 033547**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9104550**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物及びそれを用いた二層レジスト材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂及び (B) 光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、(A) アルカリ可溶性樹脂として、(a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(a₂) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及び (a₃) フェニルシルセスキオキサン単位からなるラダー型シリコン共重合体を用いることを特徴とする化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 (a₁) 単位 10～70 モル%、(a₂) 単位 5～50 モル%、(a₃) 単位 10～60 モル%からなる請求項1記載の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 アルカリに対する溶解速度が 0.05～50 nm/sec になるように (a₂) 単位の割合を調節する請求項2記載の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 (B) 成分がオニウム塩又はジアゾメタン系化合物である請求項1、2又は3記載の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 (A) 成分及び (B) 成分に加えて、(C) 溶解阻止剤としてフェノール性水酸基が酸分解性基で保護されたフェノール化合物又はカルボキシル基が酸分解性基で保護されたカルボキシル化合物を (A) 成分 100 質量部当り 0.5～40 質量部の割合で配合した請求項1ないし4のいずれかに記載の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 (A) 成分及び (B) 成分あるいは (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分に加えて、(D) クエンチャーとして有機酸又はアミンを (A) 成分 100 質量部当り 0.01～5 質量部の割合で配合した請求項1ないし5のいずれかに記載の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 基板上に、有機層を設け、その上に請求項1ないし6のいずれかに記載の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の層を形成させたこ

とを特徴とする二層レジスト材料。

【請求項 8】 有機層がノボラック樹脂層又は 1, 2 - ナフトキノンジアジド基含有ノボラック樹脂層である請求項 7 記載の二層レジスト材料。

【請求項 9】 有機層の厚さが 200 ~ 800 nm であり、化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の層の厚さが 50 ~ 200 nm である請求項 7 又は 8 記載の二層レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に二層レジスト材料の上層として用いた場合、高解像度で良好な断面形状を有し、ラインエッジラフネスの小さいパターンを与える新規な化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物及びそれを用いた二層レジスト材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子の微細化が急速に進むに従って、その製造に用いられるリソグラフィ工程についても 0.20 nm 以下の微細加工が求められるようになってきており、KrF、ArF 又は F₂ エキシマレーザーなどの短波長の照射光に対応する化学増幅型レジスト材料の開発が行われている。

【0003】

しかしながら、これまでの化学増幅型レジスト材料を用いてリソグラフィ法により微細加工する場合には、機械的強度の点で、高アスペクト比のパターン形成を行うことは非常にむずかしい。このため、最近に至り、寸法精度が高く、高アスペクト比が得やすい多層レジスト法が検討されるようになり、特に高い集積度を得るために複数回のリソグラフィ工程を行って、多層の回路を形成した場合、その表面は凹凸を呈するので、この多層レジスト法によるパターン形成が必須となっている。

【0004】

ところで、この多層レジスト法に用いるレジスト材料には、上層をポジ型レジ

スト層とし、下層を有機層とした二層構造のものと、これらの上層と下層の間に中間層として金属薄膜層を設けた三層構造のものとが知られているが、いずれも有機層により所要の厚みを確保してポジ型レジスト層の薄膜化を可能にしたものである。

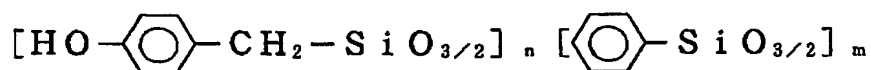
【0005】

これらのレジスト材料は、上層のポジ型レジスト層によって形成したパターンをマスクとしてプラズマエッチングして基板にパターンを刻設するのに用いられているが、上層のポジ型レジスト層が耐エッチング性を欠くとプラズマエッチングの際に膜減りし、マスクパターンとしての役割を十分に果たすことができなくなるため、中間に金属薄膜層を設け三層構造にしているのである。したがって、上層のポジ型レジスト層の厚みを小さくしても十分な耐エッチング性を備えたものであれば、あえて作業工程が複雑な三層構造とする必要はなく、二層構造のものをを用いることができる。

【0006】

このため、酸素プラズマに対する耐性が高く、かつパターンの断面形状に優れたポジ型レジスト組成物についての検討がなされ、これまでにアルカリ可溶性樹脂として、一般式

【化1】



〔式中の n 及び m は $0.5 \leq n$ ($n+m$) ≤ 0.7 の関係を満たす数である〕で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体を用いたポジ型レジスト組成物（特許文献1参照）、アルカリ可溶性樹脂として、多環式炭化水素基をもつケイ素化合物残基とともに、アリサイクリック系列の化合物残基とジアクリレート化合物残基を導入した重合体を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物（特許文献2参照）が提案されている。

【0007】

しかしながら、これらの化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、原料化合物の入手が困難である上に、パターン断面形状、焦点深度、ラインエッジラフネスの面

でも必ずしも満足できるものではなく、より優れた物性をもつシリコン系ポジ型レジスト組成物が要望されていた。

【0008】

【特許文献1】

特許第2567984号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特開2001-233920号公報（特許請求の範囲等）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、容易に入手可能な化合物を原料として簡単な手段で製造可能であって、これを用いた二層レジスト材料により、高解像度で高アスペクト比、良好な断面形状、小さいラインエッジラフネスの微細パターンを形成しうる化学増幅型ポジ型シリコン系ポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、レジストパターン断面形状がよく、焦点深度が広く、ラインエッジラフネスを低減しうる二層レジスト材料用化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、（ヒドロキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位、（アルコキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位及びフェニルシルセスキオキサン単位の3種のシルセスキオキサン単位からなるアルカリ可溶性ラダー型シリコン共重合体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、（A）アルカリ可溶性樹脂及び（B）光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、（A）アルカリ可溶性樹脂として、（a₁）（ヒドロキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位、（a₂）（アルコキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位及び（a₃）フェニルシルセスキオキサン単位からなるラダー型シリコン共重合体を用いることを特徴と

する化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物、及び基板上に、有機層を設け、その上に上記の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の層を形成させたことを特徴とする二層レジスト材料を提供するものである。

【0012】

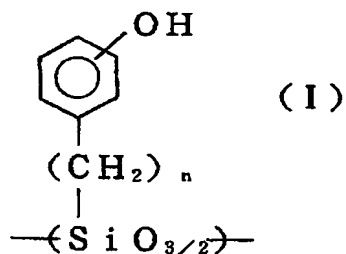
【発明の実施の形態】

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物は、(A) アルカリ可溶性樹脂と (B) 光酸発生剤とを必須成分として含むものである。

【0013】

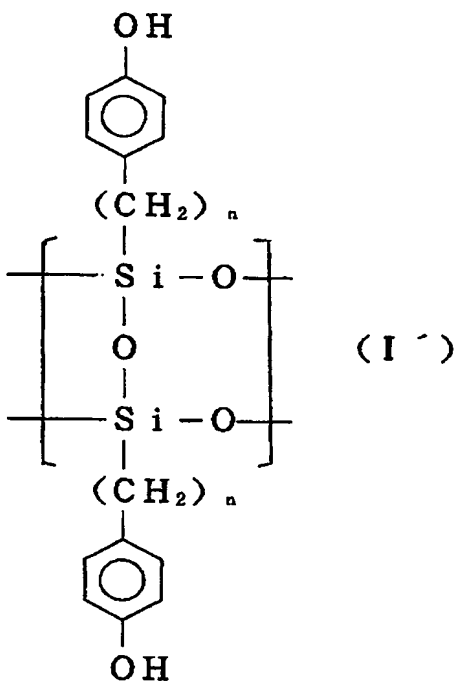
そして、(A) 成分のラダー型シリコン共重合体としては、(a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち、一般式

【化2】



又は

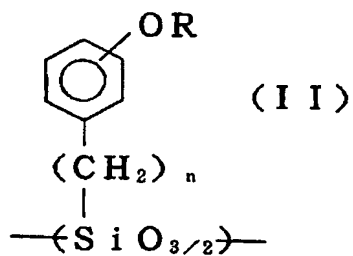
【化3】



(式中の n は 1 ~ 3 の整数である)

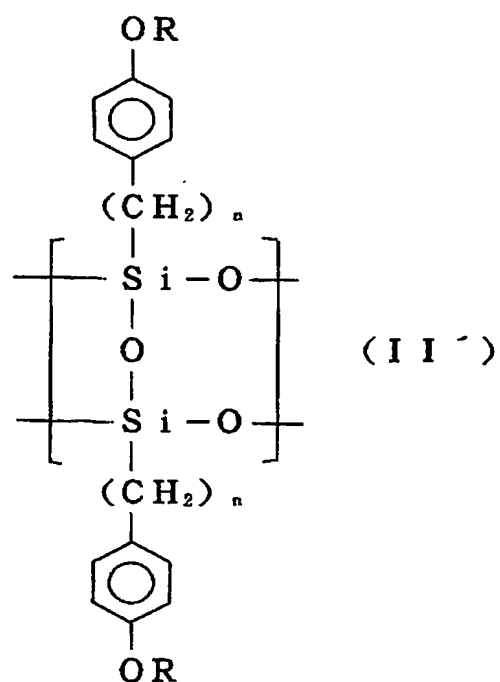
で表わされる構成単位と、 (a_2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち一般式

【化4】



又は

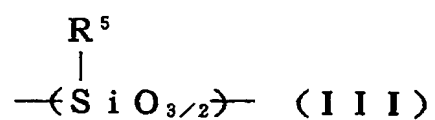
【化5】



(式中のRは炭素数1～4の直鎖状又は枝分れ状低級アルキル基、nは1～3の整数である)

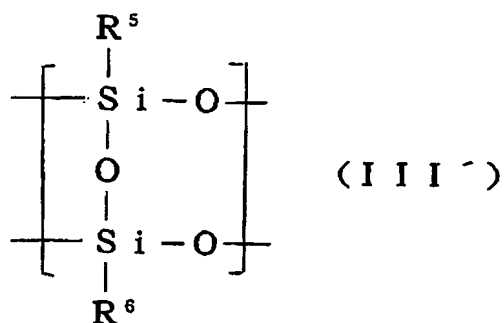
で表わされる構成単位と、(a₃)アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位、すなわち式

【化6】



又は

【化 7】



(式中の R^5 は炭素数1～20の直鎖状又は炭素数2～20の枝分かれ状又は炭素数5～20の脂環状又は単環又は多環式アルキル基又はフェニル基である)で表わされる構成単位からなるラダー型シリコン共重合体を用いることが必要である。上記一般式(II)中の R としては、メチル基が最も好ましい。この一般式(III)中の R^5 としては、炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基又はフェニル基が k 値を調整しやすいので好ましい。また、上記一般式(I)と(II)における ---OH 基と ---OR 基は、 o 位、 m 位及び p 位のいずれでもよいが、工業的には p 位が好ましい。また、(a_1)、(a_2)及び(a_3)単位は、通常上記一般式(I)、(II)及び(III)で表わされたり、あるいは(I')、(II')、(III')と表わされる。

このラダー型シリコン共重合体は、質量平均分子量(ポリスチレン換算)が1500～20000の範囲にあるものが好ましい。

【0014】

これらの構成単位の含有割合は、(a_1)単位10～70モル%、好ましくは20～55モル%、(a_2)単位5～50モル%、好ましくは10～40モル%、(a_3)単位10～60モル%、好ましくは20～40モル%の範囲内で選ばれる。

【0015】

この中の(a_2)単位はアルカリに対する溶解度を調整して膜減りを抑制し、レジストパターン断面に生じる丸味を防止するためである。これは、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位の出発原料である(アルコキシフ

エニルアルキル) シルセスキオキサン単位と同じであるから、アルコキシ基の解離度を抑制することにより簡単に導入することができるので有利である。

【0016】

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物においては、(A)成分中の(a₂)単位を増減してアルカリに対する溶解速度を0.05~50nm/sec、好ましくは5.0~30nm/secに調節するのがよい。この(A)成分の質量平均分子量としては、ポリスチレン換算で1500~20000の範囲が好ましい。

【0017】

次に、(B)成分の光酸発生剤は、光の照射により酸を発生する化合物のことであり、これまでも一般の化学増幅型ポジ型レジスト組成物の成分として通常使用されているものであるが、本発明においては、このようにこれまで使用されているものの中から適宜選択して用いることができるが、特にオニウム塩、ジアゾメタン系化合物が好ましい。また、オニウム塩とその質量に基づき10~80質量%のジアゾメタン系化合物とを併用すると、コンタクトホールでのラインエッジラフネスが低減するので好ましい。

【0018】

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の(B)成分として好ましい光酸発生剤は、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩や、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、トリフェニルスルホニウムト

リフルオロメタンスルホネート又はトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートである。

【0019】

この(B)成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.5～100質量部、好ましくは1～70質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が0.5質量部未満では像形成ができにくいし、100質量部を超えるとレジストの耐熱性が著しく低下し、矩形形状を形成するのが困難になる。

【0020】

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物には、上記の必須成分(A)及び(B)成分に加えて必要に応じ(C)成分として溶解阻止剤を配合することができる。この溶解阻止剤としては、フェノール性水酸基が酸分解性基で保護されたフェノール化合物又はカルボキシル基が酸分解性基で保護されたカルボキシル化合物が用いられる。

【0021】

この中のフェノール性水酸基が酸分解性基で保護されるフェノール化合物としては、フェノール基を3～5個有するポリフェノール化合物、例えば核置換基としてヒドロキシル基をもつトリフェニルメタン系化合物、ビス(フェニルメチル)ジフェニルメタン系化合物、1,1-ジフェニル-2-ビフェニルエタン系化合物がある。また、フェノール、m-クレゾール、2,5-キシレノールから選ばれる少なくとも1種のフェノール類とホルマリン縮合して得られる2～6核体も用いることができる。

【0022】

また、カルボキシル基が酸分解性基で保護されたカルボキシル化合物としては、例えば、ビフェニルカルボン酸、ナフタレン(ジ)カルボン酸、ベンゾイル安息香酸、アントラセンカルボン酸などがある。

【0023】

また、これらのフェノール化合物又はカルボキシル化合物中の水酸基又はカルボキシル基を保護するための酸分解性基としては、例えば第三ブチルオキシカル

ボニル基、第三アミルオキシカルボニル基のような第三ブチルオキシカルボニル基や、第三ブチル基、第三アミル基のような第三アルキル基や、第三ブチルオキシカルボニルメチル基、第三アミルオキシカルボニルメチル基のような第三アルコキシカルボニルアルキル基やテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状エーテル基などを挙げることができる。そして、このような溶解阻止剤として好適な化合物は、2, 5 - キシレノールとホルマリン縮合物とを縮合して得られる4核体を第三アルコキシカルボニルアルキル基で保護したものである。

【0024】

これらの溶解阻止剤は、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの溶解阻止剤は(A)成分のアルカリ可溶性樹脂100質量部当り0.5~40質量%、好ましくは10~30質量%の範囲内で用いられる。この量が0.5質量%未満では、十分な溶解阻止効果が得られないし、また40質量%を超えるとパターン形状が劣化したり、リソグラフィー特性が悪化するので、好ましくない。

【0025】

次に、本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物には、所望に応じさらに(D)クエンチャーとして有機酸又はアミンを配合することができる。このクエンチャーは、露光から露光後加熱処理までの間の引き置きによってレジストパターンが悪化するのを防止するためのものである。

【0026】

上記の有機酸としては、有機ホスホン酸や有機カルボン酸が用いられるが、このような有機ホスホン酸としては、例えばフェニルホスホン酸が挙げられ、また有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸などの脂肪族カルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸が用いられる。特に好ましいものとして、サリチル酸が挙げられる。これらの有機酸は単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0027】

一方、上記のアミンとしては、例えばトリメチルアミン、ジエチルアミン、ト

リエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンのような脂肪族アミン、ベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミンのような芳香族アミン、ピリジン、o-メチルピリジン、o-エチルピリジン、2, 3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジンのような複素環式アミンなどが用いられる。これらのアミンは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中で特にトリエタノールアミンが好ましい。

【0028】

これらのクエンチャーは、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂100質量部に対し0.01～5質量部、好ましくは0.1～1質量部の範囲内で用いられる。この量が少なすぎると引き置きによるレジストパターンの悪化を防止することができないし、また多すぎるとリソグラフィー工程のスループットが低下するので好ましくない。

【0029】

本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物は、使用に際して適当な溶剤に溶かし、溶液として用いられる。この際用いる溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビル酸エチルなどのエステル類が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

【0030】

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物には、所望に応じさらに相容性のある添加物、例えば増感剤、付加的樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層可視的にするための着色料などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0031】

次に、本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物を用いて二層レジスト材料を製造するには、基板上に先ず有機層を設けて下層とし、その上に化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の層を形成させる。この際用いる基板としては、特に制限はなく、通常の半導体デバイスの基板材料として慣用されている材料の中から任意に選ぶことができる。

【0032】

また、この基板上に下層として設けられる有機層は、酸素プラズマによりドライエッチングされうるものであればよく、ほとんどすべての有機物を使用することができる。通常使用されるものとしては、有機系ホトレジスト、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体、イミド系樹脂などがあるが、好適なのはノボラック樹脂及び1, 2-キノンジアジド基を導入したノボラック樹脂である。

【0033】

次に、このようにして設けられた有機層の上に、本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の溶液を常法に従って塗布し、感光層を形成する。この際の各層の乾燥時の厚さは、有機層が200～800 nm、好ましくは300～600 nm、感光層が50～200 nm、好ましくは80～150 nmの範囲で選ばれる。

【0034】

この二層レジスト材料を用いて所望のレジストパターンを製造する方法の1例を示すと、まず基板上に常法に従って有機層からなる下層を設けたのち、その上に本発明組成物の溶液を、例えばスピナーを用いて塗布し、乾燥後、可溶化するのに適した活性光線、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを光源とする活性光線やエキシマレーザーを、所望のマ

スクを介して選択的に照射するか、縮小投影露光法により照射する。次いで、現像液、例えば1～2質量%水酸化ナトリウム水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド水溶液などのアルカリ水溶液により、露光によって可溶化した部分を溶解除去することで、基板上にレジストパターンを形成する。次に露出した有機層付き基板を酸素ガスによるドライエッチング、例えばプラズマエッチング法、リアクティブイオンエッチング法などによりエッチングすることで、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

【0035】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によりなんら限定されるものではない。

なお、各実施例における物性は、以下の方法により測定したものである。

【0036】

(1) 感度:

レジスト組成物をスピナーを用いて有機反射防止膜(ブリュウ・サイエンス社製、商品名「DUV-44」)65nmを設けたシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で100℃、90秒間乾燥して膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置(ニコン社製、製品名「NSR-203B」、NA=0.60)を用いて、10J/m²ずつドーズ量を加え、KrFエキシマレーザーにより露光したのち、110℃、90秒間のPEB(POST EXPOSURE BAKE)を行い、2.38質量%-テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ/sec(エネルギー量)単位で測定した。

【0037】

(2) レジストパターン形状:

上記(1)と同様の操作により得られたラインアンドスペース140nmレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、その形状を評価した。

◎：基板とレジストパターンとの角度が $85 \sim 90^\circ$ のもの

△：基板とレジストパターンとの角度が $70 \sim 85^\circ$ 未満のもの

×：基板とレジストパターンとの角度が 70° 未満のもの

【0038】

(3) 焦点深度幅：

上記(1)と同様の操作により、 140 nm ラインアンドスペースパターンが良好な形状で形成される焦点深度幅を測定した。

【0039】

(4) 溶解速度：2.38質量％-テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に、 23°C において浸漬したときの1秒当りの膜減り量(nm/sec)を求めた。

【0040】

(5) ラインエッジラフネス

上記(1)と同様の操作により、 140 nm ラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡写真により観察し、ラフネス(レジストライン上の凹凸)のほとんど認められないものを◎、小さいラフネスが認められるものを○、大きいラフネスが認められるものを×として評価した。

【0041】

(6) 解像度

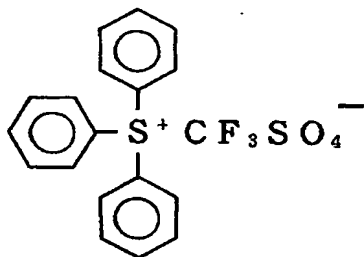
上記(1)と同様の操作により、ベスト露光量での極限解像度を示した。

【0042】

また、各例において用いた光酸発生剤、溶解阻止剤、溶剤の略号は以下の意味をもつ。

光酸発生剤 T P S 塩；式

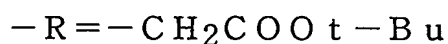
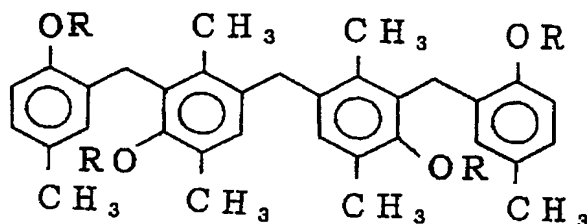
【化8】



で表わされるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

溶解阻止剤DI22（ダイソーケミックス社製）；式

【化9】



で表わされる多核フェノール化合物

溶剤EL；乳酸エチル

【0043】

参考例1

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム1.00モルと水400mlを投入し、次いで滴下漏斗からp-メトキシベンジルトリクロロシラン0.32モルとフェニルトリクロロシラン0.18モルとをジエチルエーテル100mlに溶かして2時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1時間還流した。反応終了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に10質量％水酸化カリウム水溶液を加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン64モル％とフェニルシルセスキオキサン36モル％からなる共重合体A

1を製造した。

【0044】

次に、この共重合体A₁をアセトニトリル150mlに溶解し、これにトリメチルシリルヨード0.4モルを加え、還流下で24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンとn-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン64モル%とフェニルシルセスキオキサン36モル%からなる共重合体A₂を製造した。

【0045】

参考例2

参考例1におけるp-メトキシベンジルトリクロロシランとフェニルトリクロロシランの使用量をそれぞれ0.275モル、0.225モルに変えた以外は、参考例1と同様にしてp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン55モル%とフェニルシルセスキオキサン45モル%からなる共重合体A₃を製造した

【0046】

参考例3

参考例1で製造した共重合体A₁のp-メトキシ基を部分加水分解させ、p-ヒドロキシベンジルセスキオキサン単位とp-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位とのモル比が49:15:36 (A₄)、25:39:36 (A₅) 及び44:20:36 (A₆) の3種の共重合体を製造した。

【0047】

比較例1

参考例1で得た共重合体A₁100質量部に対し、光酸発生剤TPS塩3.0質量部、溶解阻止剤DI22 27.0質量部、クエンチャーとしてフェニルホスホン酸0.16質量部とトリエタノールアミン0.15質量部を加え、乳酸エチル1730質量部に溶解して化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0048】

比較例 2

参考例 1 で得た共重合体 A₂ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 を 27.0 質量部及びクエンチャーとしてトリエタノールアミン 0.15 質量部を加え、溶剤 E L 1 7 3 0 質量部に溶かして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₂ の溶解速度は 130.0 nm/sec であった。

【0049】

比較例 3

参考例 2 で得た共重合体 A₃ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 を 27.0 質量部、クエンチャーとしてトリブチルアミンを 0.15 質量部加え、溶剤 E L 1 7 3 0 質量部に溶かして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₃ の溶解速度は 82.0 nm/sec であった。

【0050】

実施例 1

参考例 3 で得た共重合体 A₄ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 27.0 質量部、クエンチャーとしてフェニルホスホン酸 0.16 質量部とトリエタノールアミン 0.15 質量部を加え、溶剤 E L 1 7 3 0 質量部に溶解して化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₄ の溶解速度は 4.56 nm/sec であった。

【0051】

実施例 2

参考例 3 で得た共重合体 A₅ を用い、実施例 1 と同様にして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₅ の溶解速度は 0.073 nm/sec であった。

【0052】

実施例 3

参考例 3 で得た共重合体 A₆ を用い、実施例 1 と同様にして化学増幅型シリコ

ーン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₆の溶解速度は20.46 nm/secであった。

【0053】

応用例

75 mmシリコンウエーハ上にノボラック樹脂（東京応化工業社製、商品名「TBL C-100」）を600 nmの厚さに塗布したのち、230℃で90秒間ソフトベークすることにより有機層を設けた。次いでこの上に実施例1、2、3及び比較例1、2、3で得た表1に示す組成をもつ化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を、130 nmの膜厚に均一に塗布し、110℃で90秒間ホットプレート上にて乾燥した。次いで縮小投影露光装置（ニコン社製、「NSR-203B」）を用いて、KrFエキシマレーザーを照射したのち、100℃で90秒間加熱（PEB）処理し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で30秒間現像した。そして得られたレジストパターンを平行平板型プラズマエッチング装置（東京応化工業社製、「GP2」）を使用して圧力0.4 Pa、酸素ガス流量20 cc/min、RF出力1000 W、処理温度25℃の条件でリアクティブイオンエッチングを行った。このようにして得られた二層レジスト材料の物性を表2に示す。

【0054】

【表1】

試料番号		1	2	3	4	5	6
塗布液の種類		比1	比2	比3	実1	実2	実3
使用した樹脂(A)		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
樹脂溶解速度(nm/sec)		0.0	130.0	82.0	4.56	0.073	20.46
樹脂の組成 (モル%)	a ₁	0	64	55	49	25	44
	a ₂	64	0	0	15	39	20
	a ₃	36	36	45	36	36	36
樹脂使用量(質量部)		100	100	100	100	100	100
光酸発生剤	種 類	TPS塩	TPS塩	TPS塩	TPS塩	TPS塩	TPS塩
	使用量(質量部)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
溶解阻止剤	種 類	DI22	DI22	DI22	DI22	DI22	DI22
	使用量(質量部)	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
クエンチャー	種類及び使用量 (質量部)	フェニルホ スホン酸 (0.16)	トリエタ ノールアミ ン(0.15)	トリブチル アミン(0. 15)	フェニルホ スホン酸 (0.16)	フェニルホ スホン酸 (0.16)	フェニルホ スホン酸 (0.16)
		トリエタノ ールアミン (0.15)			トリエタノ ールアミン (0.15)	トリエタノ ールアミン (0.15)	トリエタノ ールアミン (0.15)
溶 剤	種 類	EL	EL	EL	EL	EL	EL
	使用量(質量部)	1730	1730	1730	1730	1730	1730

【0055】

【表2】

試料番号		1	2	3	4	5	6
物性	感度(mJ/sec)	17	13	14	21	26	22
	レジストパターン形状	×	×	×	◎	◎	◎
	焦点深度幅(μm)	0.2	0.4	0.45	0.7	0.6	0.75
	ラインエッジラフネス	×	○	○	◎	◎	◎
	解像度(μm)	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12

【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、二層レジスト材料に用いた場合、高感度、高解像度で、良好な断面形状を有し、ラインエッジラフネスの小さいパターンを与える化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易に入手可能な化合物を原料として簡単な手段で製造可能であって、これを用いた二層レジスト材料により、高解像度で高アスペクト比、良好な断面形状、小さいラインエッジラフネスの微細パターンを形成しうる化学増幅型ポジ型シリコン系ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性樹脂及び (B) 光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、(A) アルカリ可溶性樹脂として、(a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(a₂) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及び (a₃) フェニルシルセスキオキサン単位からなるラダー型シリコン共重合体を用いる。

【選択図】 なし

特願 2003-190618

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社